

LITHIUM SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP10189045

Publication date: 1998-07-21

Inventor(s): YOSHIDA TOMOKAZU; OSHITA RYUJI; FUJIMOTO MASAHIISA; NOMA TOSHIYUKI; NISHIO KOJI

Applicant(s):: SANYO ELECTRIC CO LTD

Requested Patent: ☐ JP10189045

Application Number: JP19970180395 19970619

Priority Number (s):

IPC Classification: H01M10/40 ; H01M4/02 ; H01M4/58

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve preservation characteristics in a charging state.

SOLUTION: The electrolyte salt of a nonaqueous electrolyte is composed of at least one kind of A electrolyte salt selected from LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiBF₄, LiBiF₄, LiAlF₄, LiGaF₄, LiInF₄ and LiClO₄, and at least one kind of B electrolyte salt selected from LiN(C_nF_{2n+1}SO₂)₂ [n=1,2,3, or 4] and LiC(C_mF_{2n+1}SO₂)₃ [m=1,2,3, or 4].

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOPJP Doc
of EP 1334

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-189045

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A
			Z
4/02		4/02	C
			D
4/58		4/58	
		審査請求 未請求 請求項の数 6	FD (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-180395

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月19日

(31) 優先権主張番号 特願平8-307378

(32) 優先日 平8(1996)11月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号

(72) 発明者 吉田 智一

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 大下 竜司

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】非水電解液の電解質塩が、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiBiF_4 、 LiAlF_4 、 LiGaF_4 、 LiInF_4 及び LiClO_4 から選ばれた少なくとも一種のA電解質塩と、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ 〔式中、 $n=1、2、3$ 又は4〕及び $\text{LiC}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_3$ 〔式中、 $m=1、2、3$ 又は4〕から選ばれた少なくとも一種のB電解質塩とからなる。

【効果】本発明電池は、充電状態での保存特性が良い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】非水電解液の電解質塩が、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiBiF_4 、 LiAlF_4 、 LiGaF_4 、 LiInF_4 及び LiClO_4 から選ばれた少なくとも一種のA電解質塩と、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ 〔式中、 $n=1$ 、2、3又は4〕及び $\text{LiC}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_3$ 〔式中、 $m=1$ 、2、3又は4〕から選ばれた少なくとも一種のB電解質塩とからなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】非水電解液の電解質塩が、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ とからなる請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】A電解質塩とB電解質塩のモル比が、1:9~9:1である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】非水電解液の溶媒が、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとの体積比4:1~1:4の混合溶媒である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】正極活物質の一部又は全部がマンガン含有酸化物である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項6】負極材料が、格子面(002)面の面間隔(d_{002})が3.37Å以下で、且つc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が200Å以上の炭素材料である請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、詳しくはこの種の二次電池の充電状態で保存特性(以下、充電保存特性と記す)を改善することを目的とした、非水電解液の電解質塩の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池の電池特性は、使用する非水電解液の種類に大きく影響される。このため、従来、種々の電解質塩(溶質)及び溶媒からなる非水電解液が提案されている。例えば、特開平8-31452号公報では、電解質塩として、溶媒に対する安定性が高く、充放電反応時に分解しにくい $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (リチウムパーフルオロメチルスルホニルイミド)を使用することにより、充放電サイクル寿命が向上することが報告されている。

【0003】しかしながら、本発明者らが検討した結果、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を単独使用したリチウム二次電池には、充電状態で保存した場合の自己放電が著しいという課題があることが分かった。

【0004】したがって、本発明は、従来電池の上記の課題を解決するべくなされたものであって、電解質塩として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を単独使用した従来電池に比べて充電保存特性が格段に良いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明に係るリチウム二次電池(本発明電池)においては、非水電解液の電解質塩として、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiBiF_4 、 LiAlF_4 、 LiGaF_4 、 LiInF_4 及び LiClO_4 から選ばれた少なくとも一種のA電解質塩と、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ 〔式中、 $n=1$ 、2、3又は4〕及び $\text{LiC}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_3$ 〔式中、 $m=1$ 、2、3又は4〕から選ばれた少なくとも一種のB電解質塩とが併用される。

【0006】A電解質塩としては LiPF_6 が好ましく、またB電解質塩としては $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ 〔式中、 $n=1$ 、2、3又は4〕が好ましく、中でも $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ が特に好ましい。

【0007】A電解質塩とB電解質塩のモル比は、1:9~9:1が好ましい。同モル比がこの範囲を外れると、充電保存特性が低下する。

【0008】本発明は、非水電解液の電解質塩の改良に関する。それゆえ、電解質塩以外の他の電池材料については、リチウム二次電池用として従来公知の材料を使用することができる。

【0009】正極活物質としては、 MnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiTiO_2 等の、Liと一種の遷移金属との複合酸化物；及びLiと複数種の遷移金属との複合酸化物が例示される。Liと複数の遷移金属との複合酸化物としては、Liと、Co、Ni、Mn及びFeよりなる群から選ばれた二種以上の遷移金属との複合酸化物が例示される。

【0010】負極材料としては、金属リチウム；リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金等のリチウム合金；黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料； SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 、 Nb_2O_3 等の電位が正極活物質に比べて卑な金属酸化物が例示される。負極材料として炭素材料を使用する場合は、充電保存特性が良いリチウム二次電池を得る上で、格子面(002)面の面間隔(d_{002})が3.37Å以下で、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が200Å以上の炭素材料を使用することが好ましい。

【0011】また、非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ビニレンカーボネート(VC)、ブチレンカーボネート(BC)等の環状炭酸エステルや、これらとジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。なかでも、本発明で規定する電解質塩との相性が良く、充電保

存特性を向上させる上で特に好ましい溶媒としては、一種又は二種以上の環状炭酸エステルと一種又は二種以上の鎖状炭酸エステルとの体積比1:4~4:1の混合溶媒が挙げられる。

【0012】本発明電池は、充電状態で保存した場合の保存特性が良い。この理由は、電解質塩（A電解質塩及びB電解質塩）と電極（正極及び負極）との反応により、電極の表面に充電状態でも安定に存在するフッ素含有被膜が形成され、このフッ素含有被膜が、充電状態で保存中の電極と非水電解液とが、非水電解液の溶媒の分解を伴って反応（自己放電）するのを抑制するためと推察される。

【0013】本発明は、 MnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CoNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 等のマンガ含有酸化物を正極活物質の一部又は全部として使用したリチウム二次電池に適用して特に有用である。フッ素含有被膜の形成により、充電状態で保存したときの溶媒の分解、すなわち非水電解液の劣化が抑制されるのみならず、マンガンの非水電解液への溶出も抑制されるからである。

【0014】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。なお、マンガ含有酸化物を正極活物質として使用したリチウム二次電池には、充電状態における溶媒の分解に因る放電容量の減少という活物質の種類に殆ど関係しない共通の問題の外に、マンガンの溶出に因る放電容量の減少という特有の問題があるので、この実施例では、正極にマンガが含まれない

電池と正極にマンガが含まれる電池とに分けて実験を行った。すなわち、実験1~5は、前者についての実験であり、実験6~9は、後者についての実験である。

【0015】（実験1）この実験では、 LiCoO_2 を正極活物質とするリチウム二次電池について、電解質塩の種類と充電保存特性の関係を調べた。

【0016】〔正極の作製〕 LiCoO_2 粉末90重量部と、人造黒鉛粉末5重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液とを混合してスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布して活物質層を形成した後、 150°C で2時間真空乾燥して、正極を作製した。

【0017】〔負極の作製〕天然黒鉛95重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のNMP溶液とを混合しスラリーを調製し、このスラリーを銅箔の両面にドクターブレード法により塗布して炭素層を形成した後、 150°C で2時間真空乾燥して、負極を作製した。

【0018】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、 LiPF_6 を0.5モル/リットル及び表1に示すB電解質塩を0.5モル/リットル溶かして8種の非水電解液を調製した。また、同じ混合溶媒に、表1に示すA電解質塩を0.5モル/リットル及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を0.5モル/リットル溶かして7種の非水電解液を調製した。さらに、同じ混合溶媒に、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 又は LiPF_6 を1モル/リットルを1モル/リットル溶かして、2種の非水電解液を調製した。

【0019】

【表1】

電池	電解質塩（二種の電解質塩のモル比は全て1:1）	保存前の放電容量C1 (mAh)	保存後の放電容量C2 (mAh)	容量残存率 (%)
A 1	$\text{LiPF}_6 + \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	605	520	86.0
A 2	$\text{LiPF}_6 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	610	535	87.7
A 3	$\text{LiPF}_6 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_7\text{SO}_2)_2$	600	515	85.8
A 4	$\text{LiPF}_6 + \text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$	595	500	84.0
A 5	$\text{LiPF}_6 + \text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$	600	500	83.3
A 6	$\text{LiPF}_6 + \text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$	605	505	83.5
A 7	$\text{LiPF}_6 + \text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_7\text{SO}_2)_3$	600	500	83.3
A 8	$\text{LiPF}_6 + \text{LiC}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3$	595	495	83.2
A 9	$\text{LiAsF}_6 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	605	510	84.8
A 10	$\text{LiSbF}_6 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	595	490	82.4
A 11	$\text{LiBF}_4 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	605	505	86.0
A 12	$\text{LiBiF}_4 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	590	475	86.0
A 13	$\text{LiAlF}_4 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	585	475	86.0
A 14	$\text{LiGaF}_4 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	585	480	86.0
A 15	$\text{LiInF}_4 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	590	480	86.0
B 1	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 単独	595	420	70.6
B 2	LiPF_6 単独	600	420	70.0

【0020】〔リチウム二次電池の作製〕上記の正極、負極及び非水電解液を用いて、AAサイズのリチウム二次電池（電池寸法：直径14mm；高さ50mm）、すなわち本発明電池A1～A15及び比較電池B1、B2を作製した。なお、いずれの電池もセパレータにポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。

【0021】〈充電保存特性試験〉各電池を、室温（25℃）にて、200mAで4.2Vまで定電流充電した後、200mAで2.75Vまで定電流放電して、それぞれの電池の保存前の放電容量C1を求めた。次いで、同じ電池を、25℃にて、200mAで4.2Vまで定電流充電し、60℃で20日間保存したのち取り出して、電池温度を室温に戻した後、200mAで2.75Vまで定電流放電して、それぞれの電池の保存後の放電容量C2を求めた。保存前の放電容量C1及び保存後の放電容量C2から、保存後の容量残存率を下式に基づき算出した。結果を先の表1に示す。

【0022】

$$\text{容量残存率}(\%) = (C2/C1) \times 100$$

【0023】表1より、本発明電池A1～A15は、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 又は LiPF_6 をそれぞれ単独

使用した比較電池B1、B2に比べて、保存後の容量残存率が高く、充電保存特性が良いことが分かる。また、本発明電池A1～A15のうち、本発明電池A2の充電保存特性が特に良いことから、電解質塩としては LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ とを併用することが最も好ましいことが分かる。

【0024】（実験2）この実験では、 LiCoO_2 を正極活物質とするリチウム二次電池について、A電解質塩とB電解質塩の好適なモル比を調べた。

【0025】エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、表2に示す LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ との種々のモル比の混合物を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製し、これらの非水電解液を使用したこと以外は実験1と同様にして本発明電池A16～A23を作製し、次いで実験1と同じ条件の充電保存特性試験を行った。結果を表2に示す。なお、表2には、本発明電池A2及び比較電池B1、B2の結果も表1より転記して示してある。

【0026】

【表2】

電池	LiPF ₆ と LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ の モル比	保存前の 放電容量 C1 (mAh)	保存後の 放電容量 C2 (mAh)	容量残存率 (%)
B 2	LiPF ₆ 単独	600	420	70.0
A16	19 : 1	600	475	79.2
A17	9 : 1	595	495	83.2
A18	4 : 1	595	510	85.7
A19	3 : 2	605	525	86.8
A 2	1 : 1	610	535	87.7
A20	2 : 3	605	525	86.8
A21	1 : 4	605	510	84.3
A22	1 : 9	595	495	83.2
A23	1 : 19	600	470	78.3
B 1	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ 単独	595	420	70.6

【0027】表2に示すように、本発明電池A2及びA17～A22の充電保存特性が特に良い。この事実から、LiPF₆ と LiN(C₂F₅SO₂)₂ とのモル比が1 : 9～9 : 1の電解質塩を使用することが好ましいことが分かる。なお、LiPF₆ 以外のA電解質塩及びLiN(C₂F₅SO₂)₂ 以外のB電解質塩を使用する場合も、両電解質塩のモル比を1 : 9～9 : 1とすることが好ましいことを別途確認した。

【0028】(実験3)この実験では、LiCoO₂ を正極活物質とするリチウム二次電池について、溶媒の種類と充電保存特性の関係を調べた。

【0029】表3に示す種々の混合溶媒(混合体積比はいずれも1 : 1)に、LiPF₆ と LiN(C₂F₅SO₂)₂ とのモル比1 : 1の混合物を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製し、これらの非水電解液を使用したこと以外は実験1と同様にして本発明電池A24～A27を作製し、次いで実験1と同じ条件の充電保存特性試験を行った。結果を表3に示す。なお、表3には、本発明電池A2の結果も表1より転記して示してある。

【0030】

【表3】

電池	溶媒(溶媒の体積比は全て 1 : 1)	保存前の 放電容量 C1 (mAh)	保存後の 放電容量 C2 (mAh)	容量残存率 (%)
A 2	EC + DEC	610	535	87.7
A24	EC + DMC	610	530	86.9
A25	EC + MEC	610	535	87.7
A26	EC + DME	595	480	80.7
A27	γ-BL + DEC	590	475	80.5
EC : エチレンカーボネート DEC : ジエチルカーボネート DMC : ジメチルカーボネート MEC : メチルエチルカーボネート DME : 1, 2-ジメトキシエタン γ-BL : γ-ブチロラクトン				

【0031】表3に示すように、本発明電池A2、A24、A25の充電保存特性が特に良い。この事実から、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとの混合溶媒を使用することが好ましいことが分かる。なお、両者の混合体積比については、1 : 4～4 : 1が好ましいことを別途確認した。

【0032】(実験4)この実験では、正極活物質の種類(LiCoO₂、LiNiO₂、LiFeO₂又はLiTiO₂)と充電保存特性の関係を調べた。

【0033】表4に示すLiNiO₂、LiFeO₂又

はLiTiO₂を正極活物質として使用したこと以外は実験1と同様にして、本発明電池A28～A30を作製し、次いで実験1と同じ条件の充電保存特性試験を行った。なお、非水電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1 : 1の混合溶媒に、LiPF₆を0.5モル/リットル及びLiN(C₂F₅SO₂)₂を0.5モル/リットル溶かしたものをを使用した。結果を表4に示す。なお、表4には、本発明電池A2(正極活物質：LiCoO₂)の結果も表1より転記して示してある。

【0034】

【表4】

電池	正極活物質	保存前の 放電容量 C1 (mAh)	保存後の 放電容量 C2 (mAh)	容量残存率 (%)
A2	LiCoO ₂	610	535	87.7
A28	LiNiO ₂	610	530	86.9
A29	LiFeO ₂	575	500	87.0
A30	LiTiO ₂	600	470	78.3

【0035】表4より、本発明によれば、正極活物質の種類に殆ど関係なく、充電保存特性が良いリチウム二次電池が得られることが分かる。

【0036】(実験5)この実験では、LiCoO₂を正極活物質とするリチウム二次電池について、電解質塩の種類と充放電サイクル特性の関係を調べた。

【0037】本発明電池A2及び比較電池B1、B2について、室温にて、200mAで4.2Vまで定電流充電した後、200mAで2.75Vまで定電流放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行った。結果を図1に示す。図1は、各電池の充放電サイクル特性を、縦軸に放電容量(mAh)、横軸に充放電サイクル(回)をとって、示したグラフである。

【0038】図1より、本発明電池A2は、比較電池B1、B2に比べて、充放電サイクル特性に優れることが分かる。

【0039】(実験6)この実験では、マンガン含有酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池について、電解質塩の種類と充電保存特性の関係を調べた。

【0040】〔正極の作製〕LiMn₂O₄粉末又はL

iMn₂O₄とLiCoO₂との混合粉末(両者の重量比は1:1)90重量部と、人造黒鉛粉末5重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液とを混合してスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布して活物質層を形成した後、150°Cで2時間真空乾燥して、2種の正極を作製した。

【0041】〔負極の作製〕天然黒鉛(d₀₀₂=3.35Å; L_c>1000Å)95重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のNMP溶液とを混合してスラリーを調製し、このスラリーを銅箔の両面にドクターブレード法により塗布して炭素層を形成した後、150°Cで2時間真空乾燥して、負極を作製した。

【0042】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、表5に示す電解質塩(混合電解質塩の混合モル比は全て1:1)を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0043】

【表5】

電池	電解質塩（二種の電解質塩のモル比は全て1:1）	保存前の放電容量 C1 (mAh)	保存後の放電容量 C2 (mAh)	容量残存率 (%)
A 31	$\text{LiClO}_4 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	575	465	80.9
A 32	$\text{LiClO}_4 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	580	470	81.0
A 33	$\text{LiClO}_4 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	580	465	80.2
A 34	$\text{LiClO}_4 + \text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$	575	460	80.0
A 35	$\text{LiClO}_4 + \text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$	570	460	80.7
A 36	$\text{LiClO}_4 + \text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$	575	465	80.9
A 37	$\text{LiClO}_4 + \text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$	570	460	80.7
A 38	$\text{LiClO}_4 + \text{LiC}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3$	565	455	80.5
A 39	$\text{LiPF}_6 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	580	505	87.1
A 40	$\text{LiAsF}_6 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	575	485	84.3
A 41	$\text{LiSbF}_6 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	565	480	85.0
A 42	$\text{LiBF}_4 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	570	490	86.0
A 43	$\text{LiBiF}_4 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	565	485	85.8
A 44	$\text{LiAlF}_4 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	560	480	85.8
A 45	$\text{LiGaF}_4 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	560	475	84.8
A 46	$\text{LiInF}_4 + \text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	565	480	85.0
B 3	LiClO_4 単独	560	375	67.0
B 4	LiClO_4 単独	590	430	72.9

【0044】〔リチウム二次電池の作製〕上記の正極、負極及び非水電解液を用いて、AAサイズのリチウム二次電池（電池寸法：直径14mm；高さ50mm）、すなわち本発明電池A31～A46及び比較電池B3、B4を作製した。本発明電池A31～A46及び比較電池B3では、 LiMn_2O_4 を、比較電池B4では、 LiMn_2O_4 及び LiCoO_2 の混合物（両者の重量比は1:1）を、それぞれ正極活物質として使用した。

【0045】〔充電保存特性試験〕各電池について、実験1と同じ条件の充電保存特性試験を行った。結果を先の表5に示す。

【0046】表5に示すように、本発明電池A31～A46は、比較電池B3、B4に比べて、充電保存特性が良い。正極及び負極の表面に充電状態でも安定に存在するフッ素含有被膜が形成され、このフッ素含有被膜が電極と非水電解液との反応、及び、正極活物質に含まれるマンガンの溶出を抑制したためと考えられる。また、本発明電池A39～A46は、本発明電池A31～A38に比べて充電保存特性が良い。この事実から、A電解質

塩としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiBiF_4 、 LiAlF_4 、 LiGaF_4 又は LiInF_4 を使用することが好ましいことが分かる。

【0047】（実験7）この実験では、 LiMn_2O_4 を正極活物質とするリチウム二次電池について、A電解質塩とB電解質塩の好適なモル比を調べた。

【0048】エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、表6に示す LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ の種々のモル比の混合物を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製し、これらの各非水電解液を使用したこと以外は本発明電池A39の作製と同様にして本発明電池A47～A52及び比較電池B5、B6を作製し、次いで実験1と同じ条件の充電保存特性試験を行った。結果を表6に示す。なお、表6には、本発明電池A39の結果も表5より転記して示してある。

【0049】

【表6】

電池	LiPF ₆ と LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ の モル比	保存前の 放電容量 C1 (mAh)	保存後の 放電容量 C2 (mAh)	容量残存率 (%)
B5	LiPF ₆ 単独	565	390	69.0
A47	19:1	565	435	77.0
A48	9:1	570	480	84.2
A49	7:3	575	495	86.1
A39	1:1	580	505	87.1
A50	3:7	570	495	86.8
A51	1:9	570	480	84.2
A52	1:19	565	440	77.9
B6	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ 単独	555	400	72.1

【0050】表6に示すように、本発明電池A39、A48～A51の充電保存特性が特に良い。この事実から、LiPF₆ と LiN(C₂F₅SO₂)₂ とのモル比が1:9～9:1の電解質塩を使用することが好ましいことが分かる。なお、LiPF₆ 以外のA電解質塩及びLiN(C₂F₅SO₂)₂ 以外のB電解質塩を使用する場合も、両電解質塩のモル比を1:9～9:1とすることが好ましいことを別途確認した。

【0051】(実験8) この実験では、LiMn₂O₄ を正極活物質とするリチウム二次電池について、溶媒の種類と充電保存特性の関係を調べた。

【0052】表7に示す種々の混合溶媒（混合体積比はいずれも1:1）に、LiPF₆ と LiN(C₂F₅SO₂)₂ とのモル比1:1の混合物を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製し、これらの非水電解液を使用したこと以外は本発明電池A39の作製と同様にして本発明電池A53～A56を作製し、これらの電池について実験1と同じ条件の充電保存特性試験を行った。結果を表7に示す。なお、表7には、本発明電池A39の結果も表5より転記して示してある。

【0053】

【表7】

電池	溶媒（溶媒の体積比は全て 1:1）	保存前の 放電容量 C1 (mAh)	保存後の 放電容量 C2 (mAh)	容量残存率 (%)
A39	EC + DEC	580	505	87.1
A53	EC + DMC	575	490	85.2
A54	EC + MEC	575	495	86.1
A55	PC + DEC	570	480	84.2
A56	γ-BL + DEC	565	470	83.2

EC: エチレンカーボネート DEC: ジエチルカーボネート
DMC: ジメチルカーボネート MEC: メチルエチルカーボネート
PC: プロピレンカーボネート γ-BL: γ-ブチロラクトン

【0054】表7に示すように、本発明電池A39、A53～A55の充電保存特性が特に良い。この事実から、混合溶媒を使用する場合は、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとの混合溶媒を使用することが好ましいことが分かる。なお、二種の炭酸エステルの混合体積比は、1:4～4:1が好ましいことを別途確認した。

【0055】(実験9) この実験では、LiMn₂O₄ を正極活物質とするリチウム二次電池について、負極材料の種類と充電保存特性の関係を調べた。

【0056】負極材料として、天然黒鉛に代えて、人造

黒鉛 ($d_{002} = 3.37 \text{ \AA}$ 、 $L_c = 200 \text{ \AA}$) 又はコークス ($d_{002} = 3.38 \text{ \AA}$ 、 $L_c = 20 \text{ \AA}$) を用いたこと以外は本発明電池A39の作製と同様にして本発明電池A57、A58を作製し、次いで実験1と同じ条件の充電保存特性試験を行った。結果を表8に示す。なお、表8には、本発明電池A39の結果も表5より転記して示してある。

【0057】

【表8】

電池	負極材料	保存前の 放電容量 C1 (mAh)	保存後の 放電容量 C2 (mAh)	容量残存率 (%)
A39	天然黒鉛	580	505	87.1
A57	人造黒鉛	575	500	87.0
A58	コークス	570	475	83.3

【0058】表8より、充電保存特性の良いリチウム二次電池を得る上で、炭素材料としては、コークスよりも黒鉛を用いる方が好ましいことが分かる。なお、黒鉛としては、格子面(002)面の面間隔(d_{002})が3.37Å以下で、c軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が200Å以上のものが好ましいことを、別途確認した。

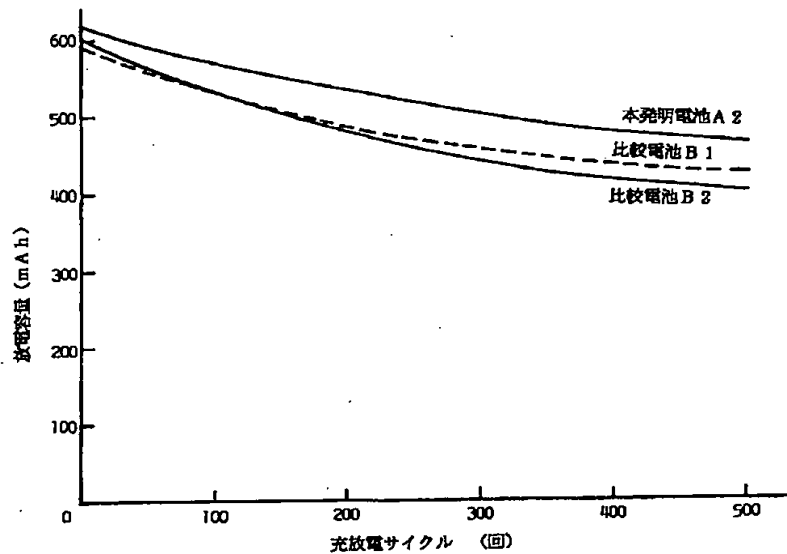
【0059】

【発明の効果】本発明電池は、非水電解液の電解質塩として特定の電解質塩を使用しているので、充電保存特性が良い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池及び比較電池の充放電サイクル特性を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内